

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Roger MAURY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

SUJET DE LA THÈSE : CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES TECTOSILICATES

soutenue le 8 novembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. WYART	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER..	} <i>Examineurs.</i>
H. CURIEN	
G. SABATIER	
G. VUILLARD	

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

T. 91, nos 3 et 4, 1968

THÈSE DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PAR

Roger MAURY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

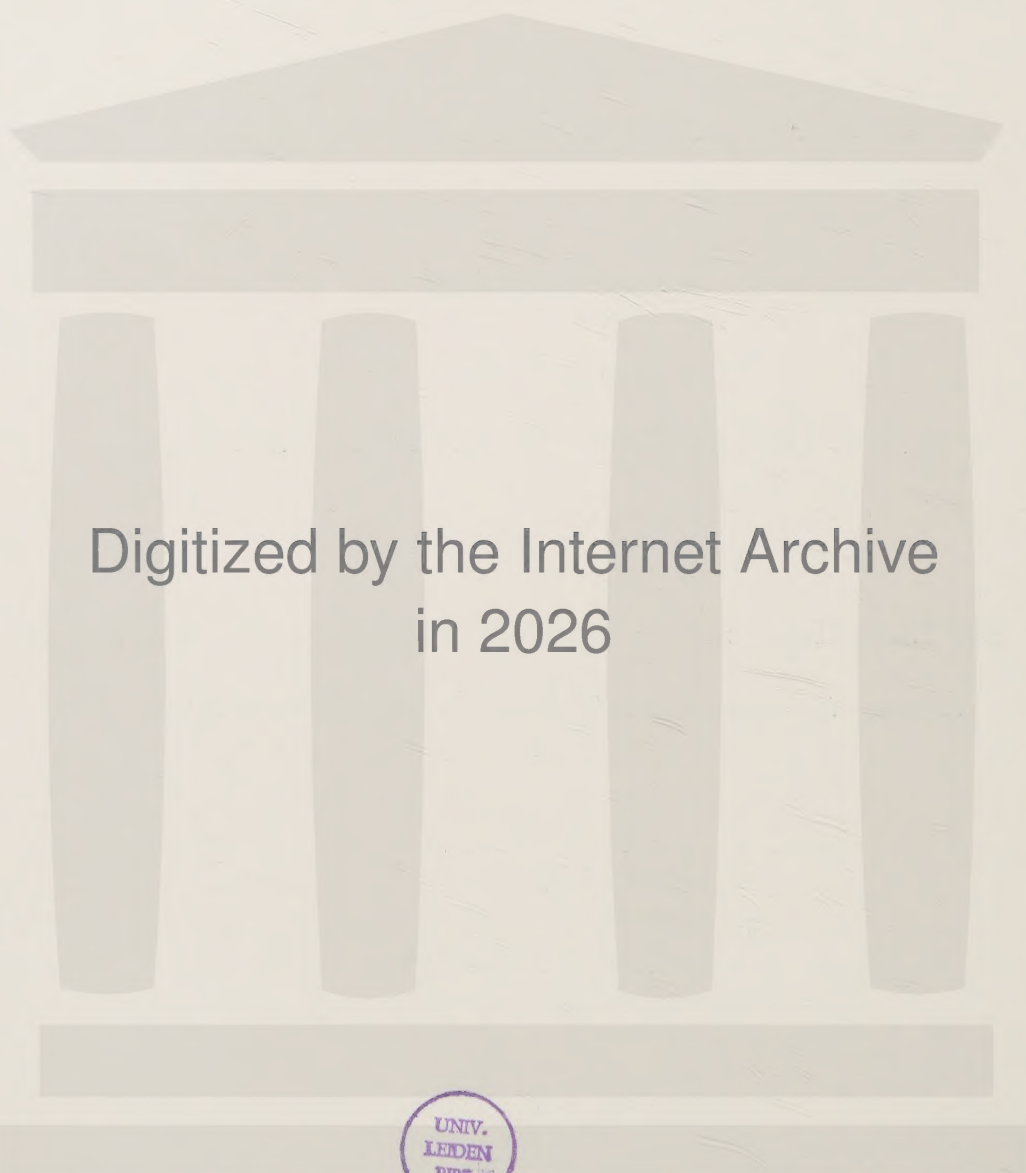
SUJET DE LA THÈSE : CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES TECTOSILICATES

soutenue le 8 novembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. J. WYART	<i>Président.</i>
G. CHAMPETIER..	} <i>Examineurs.</i>
H. CURIEN	
G. SABATIER	
G. VUILLARD	

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

T. 91, nos 3 et 4, 1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026



https://archive.org/details/IA41549002_0014

Conductibilité électrique des tectosilicates ⁽¹⁾

I. Méthode et résultats expérimentaux

PAR R. MAURY,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Paris.

Résumé. — On décrit une méthode de mesure de la conductivité électrique qui utilise des poudres. On montre, en examinant les conditions de frittage et en comparant les résultats avec ceux obtenus par d'autres méthodes, que cette manière de procéder permet d'obtenir une valeur de la conductivité qui n'est pas entachée d'erreurs systématiques importantes.

La méthode est appliquée à la mesure de la conductivité électrique, entre 400° et 900° C, de tectosilicates naturels et de synthèse. L'étude porte sur des feldspaths, des plagioclases et des feldspathoïdes.

Pour l'ensemble des échantillons, la conductivité varie de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (leucite rubidique à 900° C) à $2,9 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (kalsilite à 400° C). Pour une espèce particulière comme l'orthose, la conductivité varie de $9,3 \cdot 10^{-9}$ (400° C) à $3,1 \cdot 10^{-6}$ (900° C). On constate que la conductivité mesurée est intrinsèque dans le domaine de température étudié, et qu'elle varie avec la température suivant une loi d'Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$. L'énergie d'activation est de l'ordre de 0,8 eV pour l'ensemble des espèces étudiées, par contre le terme préexponentiel σ_0 varie de $44 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (leucite rubidique) à $2 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (kalsilite).

Abstract. — A method of measuring the electrical conductivity of framework silicates in powder form is described. It is demonstrated that this method, by examining the sintering process and comparing data with those obtained by other conductivity tests, has a lower margin of systematic error.

The method is applied to natural and synthetic framework silicates at temperatures between 400° C and 900° C.

Conductivity values for all the test specimens varied from $6,5 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (rubidium leucite at 900° C) to $2,9 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (kalsilite at 400° C). For specific mineral like orthoclase, the conductivity varies from $9,3 \times 10^{-9}$ (400° C) to $3,1 \times 10^{-6}$ (900° C).

It was noted that the conductivity was intrinsic in the temperature range and varied as a function of temperature in accordance with an Arrhenius law $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$. The activation energy was approximately 0.8 eV for all the specimens tested, however the preexponential factor varied considerably from $44 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (rubidium leucite) to $2 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (kalsilite).

I. — INTRODUCTION

Les mécanismes d'échange et de diffusion d'ions dans les silicates jouent un rôle essentiel

dans leur genèse et leurs transformations. Il y a de nombreuses manières d'aborder cette étude, la mesure de la conductivité électrique en est une et constitue l'objet de ce travail.

La conductivité électrique des silicates est mal connue. Les données que l'on trouve dans les tables récentes, éditées par S. P. Clark (1966), sont significatives à cet égard. Les études faites dans ce domaine ont généralement deux orientations particulières, l'une concerne des roches

(1) Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès sciences physiques soutenue devant la Faculté des sciences de Paris le 8 novembre 1967.

Un exemplaire dactylographié de cette thèse est enregistré au Centre de Documentation du C. N. R. S. sous le numéro A. O. 1825.

de composition minéralogique complexe, l'autre s'attache au rôle de l'eau. On possède aussi quelques études particulières, notamment sur les silicates à très haute température (C. Doelter, 1908), la famille de l'olivine (R. S. Bradley, 1964 ; R. M. Hamilton, 1965), la sodalite (P. Vinklaskas, 1964).

En ce qui concerne plus particulièrement les tectosilicates, on sait très peu de choses. Il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des propriétés électriques de ces composés dans un domaine de température assez étendu et sur une gamme d'échantillons variés, naturels et de synthèse.

II. — DESCRIPTION DES MINÉRAUX ÉTUDIÉS

II.1. CARACTÈRES STRUCTURAUX DES TECTOSILICATES.

La structure de ces minéraux est constituée de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par tous leurs sommets. Ces tétraèdres forment une charpente aluminosilicique tridimensionnelle. Si les ions Si^{4+} et Al^{3+} sont répartis au hasard dans tous les sites tétraédriques, il s'agit d'une phase désordonnée ou de haute température, si ces ions sont placés dans des sites particuliers, il s'agit d'une phase ordonnée ou de basse température.

La neutralité électrique est réalisée si le nombre d'atomes d'oxygène et de silicium correspond à la formule SiO_2 . Pour compenser la charge négative résultant de la présence d'ions Al^{3+} dans certains tétraèdres, la structure comporte des ions positifs alcalins ou alcalino-terreux qui s'insèrent dans les vides du squelette aluminosilicique.

On trouvera dans J. Wyart (1965) une analyse récente de ces structures. Nous nous contenterons ici de préciser les espèces étudiées et les moyens d'identification utilisés.

I.1. Les feldspaths sodipotassiques.

La formule chimique de ces minéraux est MAlSi_3O_8 où M est un atome de sodium ou de potassium.

Le *feldspath sodique* ou albite se présente sous deux formes tricliniques, l'une de basse température ordonnée, l'autre de haute température désordonnée. Les albites naturelles se rencontrent sous la première forme, par contre les

albite de synthèse se rencontrent uniquement sous la seconde. Pour les distinguer nous avons utilisé un critère proposé par N. L. Bowen et O. F. Tuttle (1950). On observe, sur le cliché de poudre de rayons X, des réflexions 131 et $\bar{1}\bar{3}\bar{1}$ auxquelles correspondent les angles de Bragg $\theta(131)$ et $\theta(\bar{1}\bar{3}\bar{1})$. La différence de ces deux angles $\psi = 2[\theta(131) - \theta(\bar{1}\bar{3}\bar{1})]$ varie avec le degré d'ordre. Ainsi pour la radiation $K\alpha$ du cuivre, ψ passe de 1° pour la forme basse température (BT) à 2° pour la forme haute température (HT), (W. S. Mackenzie, 1957).

Le *feldspath potassique* se présente aussi sous plusieurs formes dont la sanidine monoclinique désordonnée et le microcline triclinique ordonné constituent les termes extrêmes. L'orthose est une forme intermédiaire partiellement désordonnée. L'adulaire est un feldspath potassique monoclinique désordonné qui diffère des précédents par ses conditions de formation. Pour distinguer le degré d'ordre on peut utiliser le même critère que pour les albites (R. J. Goldsmith et F. Laves, 1954 a-1954 b). Pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre l'angle ψ varie de 0° à $0,83^\circ$ lorsque l'on passe de la sanidine au microcline maximum.

Les *feldspaths sodipotassiques* forment à l'équilibre suivant la composition et la température, soit un système à deux phases (une phase albite riche en potassium et une phase orthose riche en sodium), soit une solution solide (N. L. Bowen et O. F. Tuttle, 1950). La teneur en potassium de la phase albite et en sodium de la phase orthose, peut être évaluée à partir des diagrammes de rayons X. Bowen et Tuttle ont établi que les distances interréticulaires (201) variaient régulièrement avec la composition de ces phases.

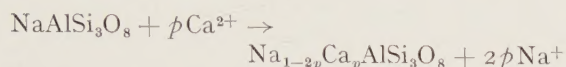
Les feldspaths potassiques substitués par le fer et le gallium qui remplacent les ions Al^{3+} dans les tétraèdres ont pour formule KFeSi_3O_8 et KGaSi_3O_8 . Les corps étudiés obtenus par synthèse (P. Vermeulin et R. Maury, 1967) présentent les mêmes diagrammes de rayons X que le microcline (R. J. Goldsmith, 1950 ; D. R. Wones et D. E. Apleman, 1961-1963).

I.2. Les feldspaths calcosodiques ou plagioclases.

Ils constituent une série continue de l'albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Ab) à l'anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (An). On leur donne différents noms suivant la teneur en sodium. Nous avons étudié, outre l'anorthite, un labrador de formule $\text{An}_{0,57}\text{Ab}_{0,43}$.

Il existe une autre manière d'introduire des ions calcium dans un tectosilicate, par un méca-

nisme ne mettant en jeu que des ions extérieurs à la charpente alumino-silicique, échange qui se traduit par la réaction :



La structure de l'albite n'est pas modifiée, un ion calcium remplaçant deux ions sodium (J. Wyart et G. Sabatier, 1965).

1.3. Les feldspathoïdes

Nous avons étudié deux groupes de minéraux de cette famille, celui de la néphéline et celui de la leucite.

Le groupe de la néphéline constitue une famille allant de la néphéline sodique NaAlSiO_4 à la kalsilite KAlSiO_4 . Les composés naturels se présentent souvent comme des composés mixtes de potassium et de sodium $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ dont le plus courant est $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$. Ces minéraux sont hexagonaux.

La leucite KAlSi_2O_6 qui est quadratique à la température ambiante, se transforme à 625° C en une forme cubique (J. Wyart, 1938-1940-1941). Sa structure dérive de celle de la cristobalite, elle est constituée de tétraèdres liés par tous leurs sommets et formant des anneaux de 6 et de 4 tétraèdres.

On peut substituer du rubidium au potassium et obtenir une leucite purement rubidique

TABLEAU I.
Espèces minérales étudiées.

MINÉRAL	FORMULE	ORIGINE
Albite BT	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	nat. Grisons
Albite BT	$\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	nat. Newry
Albite HT	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	t. c. s.
Albite HT	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	s. h. 600° C 1 kb
Albite HT	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	s. h. 800° C 1 kb
Microcline	$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	nat. Arendal
Microcline	KAlSi_3O_8	e. i. s.
Adulaire	$\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	nat. Grisons
Adulaire	$\text{K}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{AlSi}_3\text{O}_8$	nat. Saint-Gothard
Orthose	KAlSi_3O_8	s. h. 600° C 1 kb
Perthite	$\text{Ab}_{(0,94)}\text{Or}_{(0,06)}$	s. h. 600° C 1 kb
Perthite	$\text{Ab}_{(0,75)}\text{Or}_{(0,25)}$	s. h. 600° C 1 kb
Perthite	$\text{Ab}_{(0,50)}\text{Or}_{(0,50)}$	s. h. 600° C 1 kb
Perthite	$\text{Ab}_{(0,50)}\text{Or}_{(0,50)}$	e. i. s.
Perthite	$\text{Ab}_{(0,25)}\text{Or}_{(0,75)}$	s. h. 600° C 1 kb
Orthose Fe	KFeSi_3O_8	s. h. 600° C 1 kb
Orthose Ga	KGaSi_3O_8	s. h. 600° C 1 kb
Albites substituées par le calcium :	$\text{Na}_{1-2p}\text{Ca}_p\text{AlSi}_3\text{O}_8$	
	$p = 0,066$	s. h. 600° C 1 kb
	$p = 0,23$	s. h. 600° C 1 kb
	$p = 0,39$	s. h. 600° C 1 kb
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	s. c. s.
Labrador	$\text{Ab}_{0,43}\text{An}_{0,57}$	nat.
Néphéline	NaAlSiO_4	s. h.
Néphéline	$\text{Na}_3\text{K}(\text{SiO}_4)_4$	e. i. h.
Kalsilite	KAlSiO_4	e. i. h.
Leucite	$\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{AlSi}_2\text{O}_6$	nat. Rocca Monfina
Leucite	KAlSi_2O_6	s. h. 600° C 1 kb
Leucite Rb	$\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$	s. h. 600° C 1 kb

Les abréviations utilisées dans ce tableau sont les suivantes : nat. = échantillon naturel ; s. h. = synthèse hydrothermale ; s. c. s. = synthèse par chauffage à sec ; t. c. s. = transformation par chauffage à sec ; e. i. h. = échange d'ions par voie hydrothermale ; e. i. s. = échange d'ions à sec.

$\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$ (V. E. Plyushchev, 1959) dont le diagramme de rayons X montre qu'elle possède la même structure que la leucite ordinaire de basse température. On y observe une transformation polymorphe identique à celle de la leucite potassique, mais à une température de l'ordre de $1\ 060^\circ\text{C}$.

II.2. ORIGINE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

L'origine des échantillons naturels étudiés est indiquée dans le tableau I. Dans la plupart des cas, nous avons étudié parallèlement des échantillons de synthèse. Cette étude simultanée n'a été possible que pour un certain nombre d'espèces, certaines n'existent pas à l'état naturel (orthoses gallique et ferrique, albites substituées par le calcium, leucite rubidique), d'autres sont rares ou d'un degré de pureté insuffisant (néphéline, kalsilite).

Les synthèses ont été effectuées par trois méthodes.

2.1. Synthèses hydrothermales.

A partir des oxydes, on a obtenu dans un autoclave classique à 600°C et 1 kbar, la plupart des tectosilicates précédents. Dans le cas de l'orthose ferrique, un produit plus pur peut être obtenu en partant d'un verre préparé par fusion des oxydes et placé ensuite dans l'autoclave (P. Vermeulin, 1967).

2.2. Synthèses par voie sèche.

A partir des oxydes, on obtient l'anorthite par chauffage d'un mélange stœchiométrique à $1\ 200^\circ\text{C}$ pendant 24 h. De même un chauffage prolongé au-dessus de $1\ 000^\circ\text{C}$ permet la transformation de l'albite BT en albite HT.

2.3. Préparation par échange d'ions.

Dans les conditions hydrothermales, on peut fabriquer commodément les composés de la famille de la néphéline (G. Debron, 1965) à partir de la néphéline sodique.

Dans un bain de chlorure fondu (KCl ou NaCl) on a préparé, à partir d'une perthite naturelle, un microcline pur et une perthite de composition $\text{Ab}_{0,5}\text{Or}_{0,5}$.

III. — MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Les tectosilicates se présentent rarement en gros monocristaux homogènes. Les composés de synthèse, quant à eux, sont toujours obtenus sous forme de poudres. Nous avons donc dû mettre au point une méthode de mesures permettant d'opérer sur des poudres.

III.1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PRINCIPE DES MESURES.

1.1. Préparation des échantillons.

Les échantillons naturels sont finement broyés et calibrés par tamisage. On obtient ainsi des grains dont le « diamètre » est compris entre 20 et $40\ \mu$. Cette poudre est placée entre deux disques de nickel dans une matrice où elle subit une compression à froid sous une pression de 6 kbars. On obtient ainsi des pastilles de 16 mm de diamètre et de 0,2 à 0,6 mm d'épaisseur. Le diamètre et l'épaisseur sont connus avec une précision de 2 %. Cette opération est suivie d'un frittage à chaud dans le dispositif de mesure même.

1.2. Dispositif de mesure (fig. 1).

La pastille préformée A est placée entre deux électrodes B, de 16 mm de diamètre, en platine iridié (qui possède de meilleures qualités mécaniques que le platine pur). Cet ensemble constitue une cellule, qui est maintenue en place dans un four C par deux tiges d'alumine D cylindriques de 25 mm de diamètre et de 110 mm de longueur. Par l'intermédiaire d'un levier E, une force F exerce sur la pastille une pression constante de 10 bars.

La température est contrôlée par un couple platine-platine rhodié à 10 % dont les indications sont utilisées pour assurer la régulation du four. Cette température est stabilisée avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$ autour de la valeur imposée.

1.3. Mesures électriques.

On observe en courant continu une polarisation importante qui se traduit par une augmentation rapide de la résistance apparente de la cellule. L'utilisation du courant alternatif per-

met de se débarrasser de cet effet. On place pour cela la cellule dans le bras de mesure d'un pont de Wien. Les mesures sont effectuées avec des fréquences variables de 1 à 10 kHz. L'équilibre du pont est contrôlé avec un oscillateur catho-

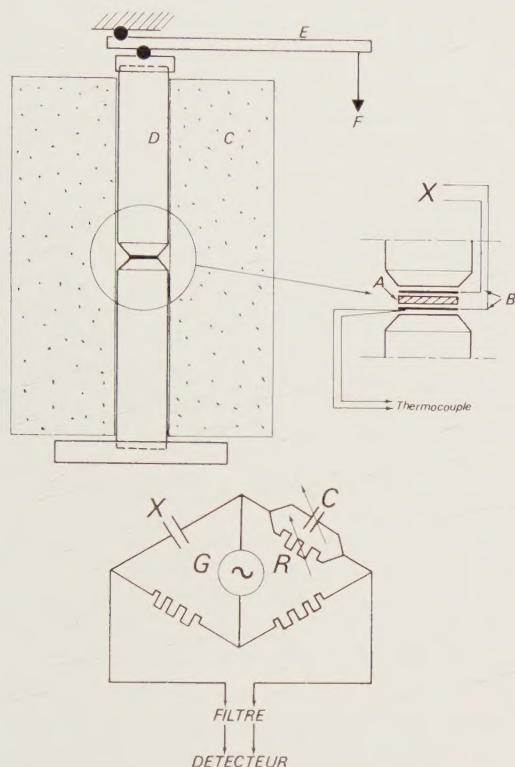


FIG. 1. — Dispositif expérimental.

A : échantillon. — B : électrodes de platine. — C : four. — D : tiges d'alumine.

dique par l'intermédiaire d'un filtre passe-bande destiné à débarrasser le signal des fréquences parasites.

Nous comparons dans ce montage l'impédance de la cellule avec celle du bras de mesure du pont constitué d'une résistance R et d'une capacité C en dérivation (fig. 1). Si l'impédance de l'échantillon se comportait suivant le schéma correspondant au bras de mesure, R et C devraient être indépendants de la fréquence. Il n'en est rien. On observe, lorsque la fréquence augmente, une décroissance de R et de C qui ne tendent vers une valeur constante que vers 10 kHz. On a cherché un schéma équivalent qui explique ces variations. Le schéma le plus simple qui représente correctement ce comportement est celui de la figure 2 où : C_g est la somme de la

capacité géométrique et de la capacité de la ligne de mesure, C_o une capacité due à la polarisation et R_∞ la résistance à fréquence infinie.

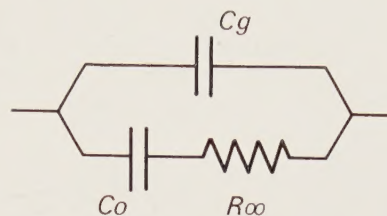


FIG. 2. — Schéma équivalent de la cellule de mesure.

La correspondance entre les valeurs de R et de C mesurées et celles du schéma sont les suivantes :

$$R = R_\infty \frac{1 + R_\infty^2 C_o^2 \omega^2}{R_\infty^2 C_o^2 \omega^2} \quad [1]$$

$$\text{et} \quad C = C_g + C_o \frac{1}{1 + R_\infty^2 C_o^2 \omega^2} \quad [2]$$

où ω est la pulsation ($= 2\pi f$), et f la fréquence.

Si on observe un écart entre les valeurs mesurées et calculées au-dessous de 2 kHz, l'accord devient très satisfaisant au-delà. On remarque que R ne varie pratiquement plus au-delà de 6 kHz. Nous adopterons cette valeur pour R_∞ .

Connaissant R_∞ , la conductivité est calculée en assimilant la pastille à un conducteur cylindrique dont les dimensions sont connues.

III.2. REPRODUCTIBILITÉ DES MESURES.

Deux facteurs sont susceptibles d'influer sur les résultats des mesures, le frittage et la granulométrie.

Les conditions d'un bon frittage varient beaucoup avec la nature des matériaux. Les tectosilicates frittent mal. Nous avons constaté qu'un frittage à froid, qui est souvent utilisé avec de bons résultats sur les halogénures alcalins (J.-F. Laurent, 1955) est insuffisant pour les tectosilicates.

Nous avons donc employé un frittage à chaud dans des conditions empiriques. Un chauffage de 24 h à une température de 900°C a donné de bons résultats.

Pour contrôler l'opération, il est commode de suivre la conductivité pendant les opérations de frittage. Tant que le frittage n'est pas achevé, les courbes de variation de la résistance avec la

température sont différentes pour les températures croissantes et les températures décroissantes (fig. 3). Cet hystérésis disparaît après un chauffage de 24 h à haute température. On obtient alors une courbe de variation stable de la résistance. On considère que le frittage est terminé et qu'il est possible de procéder aux mesures.

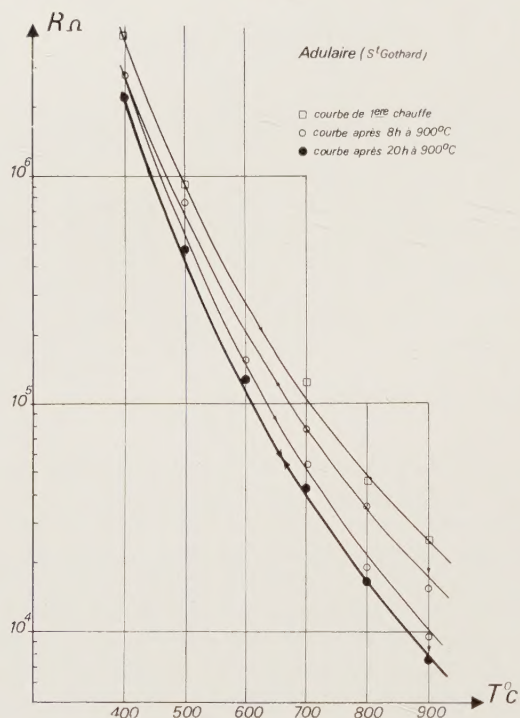


FIG. 3. — Variation de la résistance mesurée R au cours d'une opération de frittage.

Pour évaluer la reproductibilité, on a comparé les résultats obtenus pour un échantillon minéral déterminé (une albite BT des Grisons) au cours de plusieurs opérations indépendantes. Chaque opération comprenant, le pastillage, le frittage, les mesures à températures croissantes et décroissantes. L'écart entre la valeur moyenne et la valeur mesurée est au maximum de 15 %. Cette valeur fixe les limites à l'intérieur desquelles la reproductibilité est assurée.

On aurait pu s'attendre à ce que la taille des grains influe sur le résultat. De fait, seule est affectée la courbe de première chauffe. On n'observe aucune dispersion des mesures après frittage pour des échantillons de granulométrie différente.

Les mesures faites sur les poudres conduisent donc, quelle que soit la taille des grains et dès

que le frittage est suffisant, à des mesures bien reproductibles.

III.3. EXACTITUDE DES MESURES.

Les observations précédentes sont insuffisantes pour s'assurer que nos mesures ont un sens. Une mesure de conductivité sur des poudres n'est jamais exacte et ne traduit qu'imparfaitement la conductivité vraie d'un cristal. Il y a à cela de nombreuses raisons.

— Une poudre est un assemblage polycristallin et ne peut indiquer qu'une valeur moyenne de la conductivité, puisqu'elle ne tient pas compte de l'anisotropie des matériaux. Il est très difficile d'évaluer la part due à ce phénomène. On observe que les petits cristaux, particulièrement les feldspaths, ont un faciès tabulaire suivant (010), et il est vraisemblable que la poudre comprimée ne représente pas une moyenne rigoureuse de toutes les directions cristallographiques.

— Les mécanismes de joints de grains sont difficiles à évaluer.

— Enfin les grains peuvent laisser entre eux des vides qui altèrent les mesures.

Il était donc nécessaire de comparer nos résultats avec ceux obtenus par des méthodes très différentes.

3.1. Mesures sur des monocristaux.

Dans quelques cas favorables, nous avons pu étudier des lamelles monocristallines (orthose, adulaire). La lame cristalline, métallisée sur ses deux faces, est placée entre les deux électrodes de platine du dispositif utilisé avec les poudres. Le tableau II traduit les résultats obtenus.

Nous avons rencontré dans ces mesures quelques difficultés qu'il convient de signaler. Les lamelles massives de feldspaths présentent généralement de nombreux clivages suivant (010) et (100). Le dépôt métallique, qui assure un bon contact, a une fâcheuse tendance à diffuser dans ces clivages. Cela limite notablement la température à laquelle les mesures sont possibles. Dès 600° C en effet, on observe des casures qui rendent toutes mesures impossibles.

Ces résultats montrent que les conductivités mesurées avec des poudres et avec des monocristaux sont voisines dans les cas qui ont pu être étudiés. La mesure ayant porté sur des lamelles d'orientations différentes, on observe que l'effet d'anisotropie n'est pas considérable.

TABLEAU II.

Comparaison des conductivités à 400° C et 600° C, d'un microcline et d'une orthose, mesurées par la méthode des poudres et avec une lame monocristalline.

MINÉRAL	ORIENTATION DE LA LAMELLE	σ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	
		400° C	600° C
Microcline	parallèle à (100) poudre	1,2.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁷
		9,3.10 ⁻⁹	1,8.10 ⁻⁷
Orthose	parallèle à (010) poudre	9,1.10 ⁻⁹	1,4.10 ⁻⁷
		9,3.10 ⁻⁹	1,7.10 ⁻⁷

3.2. Mesures en courant continu entre électrodes impolarisables.

Nous avons mesuré la conductivité d'une lame monocristalline de microcline entre électrodes de chlorure de sodium et de potassium suivant une méthode qui sera décrite ultérieurement. Ceci a conduit aux résultats suivants pour un microcline à 500° C :

avec une lame parallèle à (100) en courant continu : $\sigma = 4,6.10^{-8}$ ohm⁻¹cm⁻¹

avec une pastille de poudre en courant alternatif $\sigma = 4.10^{-8}$ ohm⁻¹cm⁻¹.

En utilisant des plaquettes de poudres frittées à la place de lamelles monocristallines, avec une méthode qui sera décrite plus loin (V.2.2.), on obtient les résultats suivants (à 500° C) :

pour une adulaire en courant continu :

$$\sigma = 5,2.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} ;$$

pour une adulaire en courant alternatif :

$$\sigma = 5,8.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} ;$$

pour une albite BT en courant continu :

$$\sigma = 4,1.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1} ;$$

pour une albite BT en courant alternatif :

$$\sigma = 5,2.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

Dans ces deux cas les valeurs des conductivités pour les poudres et les lames monocristallines en courant continu entre électrodes impolarisables et en courant alternatif et électrodes bloquées sont les mêmes aux erreurs expérimentales près.

3.3. Comparaison avec une autre méthode.

Une méthode très différente des précédentes (J. Wyart, G. Sabatier et R. Maury, 1965) a permis de faire une nouvelle comparaison dans le

cas de la leucite. Les résultats montrent qu'il existe un bon agrément entre les deux séries de mesures. Les écarts observés sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

III.4. CONCLUSION.

Nous avons montré que la technique du frittage conduisait à des mesures reproductibles, les écarts observés étant de l'ordre de 15 % pour les mesures faites sur une même espèce.

Il est plus délicat de fournir une évaluation des erreurs systématiques. En ce qui concerne la leucite dont la conductivité a été mesurée par deux méthodes très différentes, les écarts maximums entre les deux séries de mesures sont inférieurs à 30 %.

L'écart est encore plus petit si on compare les valeurs obtenues en opérant sur des poudres et des monocristaux. Nous pouvons donc estimer que d'une manière générale la conductivité est mesurée avec une erreur inférieure à 30 %.

IV. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats présentés dans le tableau III sont en général les moyennes de plusieurs séries de mesures indépendantes, effectuées sur chaque espèce à des températures allant de 400° C à 900° C. Ce domaine a été réduit dans quelques cas particuliers, soit que la conductivité devienne trop petite (anorthite), soit que le point de fusion du minéral soit trop bas (orthose ferrique). Les résultats indiqués correspondent à la valeur de la résistance mesurée à 10 kHz, que nous avons considérée comme la résistance à fréquence infinie.

TABLEAU III.

Résultats des mesures de conductivité électrique.

L'origine des échantillons est indiquée suivant la nomenclature du tableau I.

MINÉRAL (origine)	σ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹					
	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C
Albite BT (nat. Gr.)	8,3.10 ⁻⁹	3,7.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁷	5,2.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	3,0.10 ⁻⁶
Albite BT (nat. Ne.)	2,1.10 ⁻⁸	5,2.10 ⁻⁸	2,0.10 ⁻⁷	7,0.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶
Albite HT (t. c. s.)	5,3.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁷	8,0.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻⁶	5,4.10 ⁻⁶	1,0.10 ⁻⁵
Albite HT (s. h. 600° C)	5,0.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁷	6,1.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶	8,3.10 ⁻⁶
Albite HT (s. h. 800° C)	4,7.10 ⁻⁸	2,5.10 ⁻⁷	7,5.10 ⁻⁷	2,1.10 ⁻⁶	5,2.10 ⁻⁶	9,5.10 ⁻⁶
Microcline (nat. Ar.)	7,7.10 ⁻⁹	4,0.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻⁷	5,3.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁶
Microcline (e. i. s.)	9,3.10 ⁻⁹	5,0.10 ⁻⁸	1,8.10 ⁻⁷	5,3.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	2,9.10 ⁻⁶
Adulaire (nat. Gr.)	9,3.10 ⁻⁹	5,8.10 ⁻⁸	2,3.10 ⁻⁷	7,7.10 ⁻⁷	2,0.10 ⁻⁶	5,0.10 ⁻⁶
Adulaire (nat. St-Go.)	9,9.10 ⁻⁹	4,8.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻⁷	5,3.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁶
Orthose (s. h.)	9,3.10 ⁻⁹	3,9.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁷	5,3.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁶
Ab ₉₄ Or ₀₆ (s. h.)	2,5.10 ⁻⁸	6,7.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁷	6,0.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	3,4.10 ⁻⁶
Ab ₇₅ Or ₂₅ (s. h.)	2,0.10 ⁻⁸	7,1.10 ⁻⁸	1,8.10 ⁻⁷	5,9.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁶	3,4.10 ⁻⁶
Ab ₅₀ Or ₅₀ (nat.)	1,6.10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻⁸	1,5.10 ⁻⁷	5,0.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶	3,1.10 ⁻⁶
Ab ₅₀ Or ₅₀ (s. h.)	1,9.10 ⁻⁸	6,2.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻⁷	5,0.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻⁶
Ab ₂₅ Or ₇₅ (s. h.)	1,7.10 ⁻⁸	4,3.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁻⁷	4,2.10 ⁻⁷	1,1.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶
Na _{1-2p} Ca _p AlSi ₃ O ₈						
$p = 0,066$ (s. h.)	7,6.10 ⁻⁹	3,4.10 ⁻⁸	1,3.10 ⁻⁷	4,7.10 ⁻⁷	1,1.10 ⁻⁶	2,7.10 ⁻⁶
$p = 0,23$ (s. h.)	5,7.10 ⁻⁹	2,5.10 ⁻⁸	1,0.10 ⁻⁷	3,6.10 ⁻⁷	8,5.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁶
$p = 0,39$ (s. h.)	4,0.10 ⁻⁹	1,5.10 ⁻⁸	5,7.10 ⁻⁸	1,9.10 ⁻⁷	5,1.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁶
Orthose Fe (s. h.)	2,6.10 ⁻⁸	3,5.10 ⁻⁸	4,7.10 ⁻⁸	1,4.10 ⁻⁷	4,1.10 ⁻⁷	
Orthose Ga (s. h.)	2,2.10 ⁻⁸	4,1.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷	4,0.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁶	
Anorthite (s. c. s.)		2,8.10 ⁻⁸	6,4.10 ⁻⁸	1,8.10 ⁻⁷	5,3.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁶
Labrador (nat.)	5,0.10 ⁻⁹	2,9.10 ⁻⁸	9,5.10 ⁻⁸	2,8.10 ⁻⁷	6,7.10 ⁻⁷	1,6.10 ⁻⁶
Néphéline (s. h.)	6,4.10 ⁻⁸	3,5.10 ⁻⁷	1,6.10 ⁻⁶	5,7.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁵	4,0.10 ⁻⁵
Néphéline mixte (e. i.)	1,3.10 ⁻⁸	5,8.10 ⁻⁸	2,6.10 ⁻⁷	9,8.10 ⁻⁷	3,4.10 ⁻⁶	8,0.10 ⁻⁶
Kalsilite (e. i.)	2,9.10 ⁻⁹	1,0.10 ⁻⁸	3,6.10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻⁷	2,7.10 ⁻⁷	6,8.10 ⁻⁷
Leucite (nat.)	1,1.10 ⁻⁵	6,7.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻⁴	7,5.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,7.10 ⁻³
Leucite (s. h.)	1,3.10 ⁻⁵	7,8.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁴	6,8.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³
Leucite Rb (s. h.)	9,1.10 ⁻⁶	6,2.10 ⁻⁵	3,2.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	2,5.10 ⁻³	6,5.10 ⁻³

IV.1. CARACTÈRE INTRINSÈQUE
DE LA CONDUCTIVITÉ.

Les substances peu conductrices comme celles que nous étudions peuvent présenter une conductivité intrinsèque, c'est-à-dire caractéristique de l'espèce quels que soient son origine ou son mode de préparation, ou une conductivité extrinsèque c'est-à-dire qui dépend des défauts et variable avec l'origine de l'échantillon. Il est bien connu qu'une même substance peut présenter ces deux types de conductivité suivant la température, extrinsèque à basse température, intrinsèque à haute température.

Il était intéressant de savoir dans quel cas nous devions ranger les tectosilicates pour le domaine de température exploré. C'est pourquoi nous avons pris soin, aussi souvent que cela a été possible, d'étudier des échantillons d'origine variable. Cette possibilité s'est offerte pour les feldspaths sodiques et potassiques ainsi que pour la leucite, pour lesquels nous disposons d'échantillons naturels et de synthèse.

Le tableau IV donne, à plusieurs températures et pour chaque espèce :

une valeur σ_{moy} , obtenue en faisant la moyenne des conductivités de différents échantillons d'une même espèce ;

TABLEAU IV.

Écarts de conductivité de minéraux suivant leur origine.

(Explication dans le texte (IV.1.))

ESPÈCE	400° C	500° C	600° C	700° C	800° C	900° C
Albite BT	$1,5 \cdot 10^{-8}$ 44 %	$4,4 \cdot 10^{-8}$ 17 %	$1,7 \cdot 10^{-7}$ 14 %	$6,1 \cdot 10^{-7}$ 15 %	$1,5 \cdot 10^{-6}$ 10 %	$3,5 \cdot 10^{-6}$ 15 %
Albite HT	$5,0 \cdot 10^{-8}$ 6 %	$2,4 \cdot 10^{-7}$ 19 %	$7,2 \cdot 10^{-7}$ 17 %	$2,0 \cdot 10^{-6}$ 13 %	$4,0 \cdot 10^{-6}$ 32 %	$9,3 \cdot 10^{-6}$ 10 %
Microcline	$8,5 \cdot 10^{-9}$ 9 %	$4,5 \cdot 10^{-8}$ 12 %	$1,7 \cdot 10^{-7}$ 6 %	$5,3 \cdot 10^{-7}$ 0 %	$1,3 \cdot 10^{-6}$ 0 %	$3,0 \cdot 10^{-6}$ 3 %
Adulaire	$9,6 \cdot 10^{-9}$ 3 %	$5,3 \cdot 10^{-8}$ 9 %	$2,0 \cdot 10^{-7}$ 18 %	$6,5 \cdot 10^{-7}$ 12 %	$1,7 \cdot 10^{-6}$ 18 %	$4,7 \cdot 10^{-6}$ 23 %
Perthite Ab ₅₀ Or ₅₀	$1,8 \cdot 10^{-8}$ 9 %	$5,2 \cdot 10^{-8}$ 19 %	$1,6 \cdot 10^{-7}$ 3 %	$5,0 \cdot 10^{-7}$ 0 %	$1,5 \cdot 10^{-6}$ 8 %	$2,9 \cdot 10^{-6}$ 7 %
Leucite	$1,2 \cdot 10^{-5}$ 8 %	$7,2 \cdot 10^{-5}$ 8 %	$3,6 \cdot 10^{-4}$ 2 %	$7,2 \cdot 10^{-4}$ 5 %	$1,1 \cdot 10^{-3}$ 0 %	$1,8 \cdot 10^{-3}$ 6 %

— l'écart en % entre cette moyenne et la conductivité de l'échantillon qui s'en écarte le plus.

D'une manière générale (sauf dans deux cas isolés, l'albite BT à 400° C et l'albite HT à 800° C) cet écart est nettement inférieur à 25 %, donc aux erreurs expérimentales que nous avons estimées à 30 %.

A cette précision, on peut dire que la quantité mesurée est bien une conductivité intrinsèque. La parenté structurale des tectosilicates donne à penser que cette constatation doit pouvoir s'étendre à l'ensemble des minéraux étudiés.

Il s'agit là d'une constatation importante, car elle nous permet de parler sans ambiguïté de la conductivité d'une espèce minérale donnée. Il n'y a en effet aucune raison de penser que des espèces aussi dissemblables que des espèces naturelles ou de synthèse présentent le même nombre de défauts, modifiant la conductivité de la même manière.

Les conductivités des espèces étudiées varient beaucoup d'une espèce à l'autre. A une température donnée, le rapport de la conductivité de la plus conductrice (la leucite) à celle de la moins conductrice (la kalsilite) est 10^4 .

Avant de tirer les conséquences de ces observations, examinons la variation de la conductivité avec la température.

IV.2. VARIATION DE LA CONDUCTIVITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE.

L'expérience montre que, dans le domaine de température étudié, la conductivité suit en général une loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad [3]$$

où E est une énergie, k la constante de Boltzmann et T la température absolue. Si on porte sur un graphique, en abscisse l'inverse de la température absolue, et en ordonnée le logarithme de la conductivité, la relation précédente est représentée par une droite. La figure 4 montre, à titre d'exemple, dans cette représentation, la conductivité d'un microcline naturel. On voit que les points expérimentaux sont bien alignés. On constate quelquefois un léger écart à 400° C, le minéral étant alors plus conducteur que ne l'indique la loi [3].

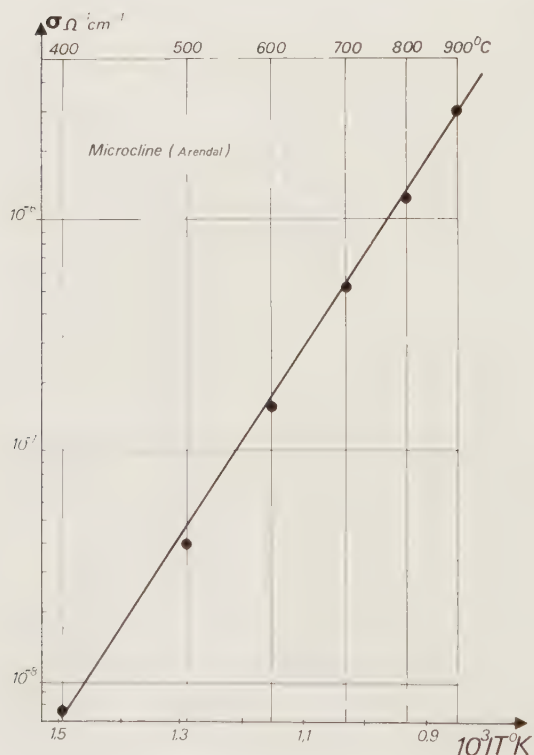
Cette règle générale admet cependant quelques exceptions. C'est le cas des feldspaths sodipotassiques, des feldspaths substitués par le fer et le gallium, et de la leucite. La courbe $\log \sigma$ en fonction de $1/T^\circ K$ présente alors deux domaines linéaires nettement distincts. Nous reviendrons à la fin de ce travail (chapitre VII) sur ces cas singuliers, et nous limiterons pour le moment notre attention aux seuls cas « réguliers ». La

TABLEAU V.

Énergies d'activation et terme préexponentiel des minéraux étudiés.

(Notons que 1 eV = 23,05 kcal/mole.)

MINÉRAL	ORIGINE	E(eV)	σ_0 ohm ⁻¹ .cm ⁻¹
Albite BT	nat. Grisons	0,86	1,4.10 ⁻²
Albite BT	nat. Newry	0,85	1,7.10 ⁻²
Albite HT	t. c. s.	0,71	1,2.10 ⁻²
Albite HT	s. h. 600° C	0,73	1,1.10 ⁻²
Albite HT	s. h. 800° C	0,73	1,3.10 ⁻²
Microcline	nat.	0,85	1,3.10 ⁻²
Microcline	e. i. s.	0,80	7,4.10 ⁻³
Adulaire	nat. Grisons	0,86	2,4.10 ⁻³
Adulaire	nat. Saint-Gothard	0,82	9,7.10 ⁻³
Orthose	s. h.	0,85	1,4.10 ⁻²
Na _{1-2p} Ca _p AlSi ₃ O ₈			
$p = 0,066$	s. h.	0,85	1,1.10 ⁻²
$p = 0,23$	s. h.	0,86	1,0.10 ⁻²
$p = 0,39$	s. h.	0,87	6,3.10 ⁻³
Anorthite	s. c. s.	0,87	6,3.10 ⁻³
Labrador	nat.	0,78	3,4.10 ⁻³
Néphéline	s. h.	0,93	3,8.10 ⁻¹
Néphéline mixte	e. i.	0,98	1,3.10 ⁻¹
Kalsilite	e. i.	0,82	2,0.10 ⁻³
Leucite Rb	s. h.	0,89	44



formule [3] permet alors d'évaluer une énergie d'activation et un terme préexponentiel pour chaque espèce. Les valeurs de E et de σ_0 ont été calculées par la méthode des moindres carrés et sont résumées dans le tableau V.

Nous avons estimé graphiquement les erreurs sur E et σ_0 . Les premières sont estimées à $\pm 0,05$ eV près, et les secondes avec une précision du même ordre que celle obtenue sur σ , soit 30 %.

On constate que les énergies d'activation varient peu pour l'ensemble des espèces étudiées, de 0,71 eV pour l'albite HT à 0,98 pour la néphéline mixte. On trouve des valeurs comparables à celles déjà observées pour les halogénures alcalins où E est généralement compris entre 0,5 et 1,5 eV. Le terme préexponentiel σ_0 varie beaucoup plus, passant de 44 ohm⁻¹ cm⁻¹ pour la leucite rubidique à 2.10⁻³ pour la kalsilite.

Les énergies d'activation étant très voisines, les conductivités des corps étudiés varient d'une

FIG. 4. — Variation de la conductivité électrique d'un microcline naturel (Arendal, Norvège) en fonction de la température. En abscisse la température est portée en $1/T^\circ K$ et en ordonnée la conductivité est portée suivant une échelle logarithmique.

manière sensiblement parallèle en fonction de la température. Le minéral le moins conducteur à basse température reste le moins conducteur à haute température. On peut ainsi établir une échelle de conductivité. On rencontre, en allant du plus conducteur au moins conducteur, la leucite rubidique, la néphéline, le groupe des feldspaths alcalins, l'anorthite, la kalsilite. Si le groupe des feldspaths forme un ensemble assez homogène, il n'en est pas de même des feldspathoïdes. La néphéline est « très » conductrice et son homologue potassique, la kalsilite, est le plus résistant des minéraux étudiés.

On remarque que l'albite est plus conductrice sous la forme HT que sous la forme BT. Le rapport des conductivités est de l'ordre de 3, très supérieur aux erreurs de mesures. Ce fait montre que la conductivité peut être sensible à de très petits changements structuraux.

IV.3. COMPARAISON AVEC LES MESURES D'AUTRES AUTEURS.

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, nous ne possédons que peu de renseignements sur la conductibilité des tectosilicates. Il n'y a rien

à 755° C $\sigma = 8,8 \cdot 10^{-7}$ ($1,3 \cdot 10^{-6}$) ohm⁻¹cm⁻¹
à 860° C $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-6}$ ($3,5 \cdot 10^{-6}$) ohm⁻¹cm⁻¹
à 900° C $\sigma = 3,3 \cdot 10^{-6}$ ($5 \cdot 10^{-6}$) ohm⁻¹cm⁻¹.

Les mesures de Doelter ayant été faites en courant continu, il est naturel que les conductivités trouvées soient inférieures aux nôtres.

Plus récemment, N. T. Khitarov et A. V. Slutsky (1967) ont suivi la fusion d'une albite BT par des mesures électriques. Le principe même de la méthode utilisée par ces auteurs rend difficile les comparaisons. Il est cependant intéressant de noter que ces auteurs indiquent une énergie d'activation comprise entre 0,76 et 1 eV, valeurs très comparables à celles que nous avons trouvées.

On peut aussi comparer nos résultats avec ceux obtenus par H. P. Coster (1949) pour des roches. Un cas étudié par Coster mérite de retenir particulièrement notre attention, celui d'un granite constitué de 20 % de quartz et de 80 % de feldspath (orthose et plagioclases riches en sodium). Dans le domaine de température compris entre 400° C et 900° C le tableau VI permet de comparer les valeurs de Coster et nos résultats pour trois feldspaths : le microcline, l'anorthite, l'albite.

TABLEAU VI.

Comparaison des conductivités du microcline, de l'anorthite et de l'albite BT avec celles du granite I de H. P. Coster (1949).

Les conductivités du granite I ont été calculées à partir de la relation indiquée par cet auteur dans la référence citée.

t° C	σ ohm ⁻¹ .cm ⁻¹			
	Granite I	Microcline	Anorthite	Albite BT
400	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$7,7 \cdot 10^{-9}$		$8,3 \cdot 10^{-9}$
500	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-8}$
600	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
700	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$
800	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
900	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$

en ce qui concerne les minéraux purs dans les tables de S. P. Clark (1966). On doit cependant signaler des mesures de C. Doelter (1908) de la conductivité d'une adulaire du Saint-Gothard. Cet auteur indique les valeurs suivantes (entre parenthèses, nos résultats) :

On voit que la conductivité du granite est du même ordre de grandeur que les conductivités de ses composants principaux.

Nous examinerons, dans un prochain article, les conséquences que l'on peut tirer de l'ensemble des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- BOWEN, N. L. et TUTTLE, O. F. (1950). — *J. Geol. U. S. A.*, 58, 489.
- BRADLEY, R. S. (1964). — *Geochim. Cosmochim. Acta G. B.*, 28, 1669.
- CLARK, S. P. (1966). — Handbook of Physical Constants, Memoir 97, Geol. Soc. of Amer.
- COSTER, H. P. (1949). — *M. N. R. A. S. Geophys. Supp.*, 5, 193.
- DEBRON, G. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 69.
- DOELTER, C. (1908). — *Sitzberichte Wiener Akad.*, 117, 845.
- GOLDSMITH, R. J. (1950). — *J. Geol. U. S. A.*, 58, 518.
- GOLDSMITH, R. J. et LAVES, F. (1954). a — *Geochim. Cosmochim. Acta G. B.*, 5, 1.
- GOLDSMITH, R. J. et LAVES, F. (1954). b — *Geochim. et Cosmochim. Acta G. B.*, 6, 100.
- HAMILTON, R. M. (1965). — Thèse Univ. of California, Berkeley.
- KHITAROV, N. T. et SLUTSKY, A. V. (1967). — *J. Chim. phys.*, Fr. 64, 1085.
- LAURENT, J. F. (1955). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 241, 1204.
- MACKENZIE, W. S. (1957). — *Amer. J. Sci.*, 255, 481.
- PLYUSCHEV, V. E. (1959). — *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 124, 642.
- VERMEULIN, P. (1967). — Diplôme d'Études supérieures, Paris.
- VERMEULIN, P. et MAURY, R. (1967). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 264, 2709.
- VILINSKAS, P. (1964). — Thèse Univ. of Connecticut.
- WONES, D. R. et APLEMAN, D. E. (1963). — *J. Petrol. G. B.*, 4, 131.
- WONES, D. R. et APLEMAN, D. E. (1961). — *U. S. Geol. Surv. prof. Paper*, 309 C, 310 C, 424 C.
- WYART, J. (1938). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 61, 228.
- WYART, J. (1940). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 63, 5.
- WYART, J. (1941). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 212, 356.
- WYART, J. (1965). — *Traité de Chimie minérale*, t. VIII, Paris, Masson.
- WYART, J. et SABATIER, G. (1965). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 260, 1681.
- WYART, J., SABATIER, G. et MAURY, R. (1965). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 88, 623.

Conductibilité électrique des tectosilicates ⁽¹⁾

II. Discussion des résultats

PAR ROGER MAURY,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences Paris.

Résumé. — On se propose dans cet article de discuter les résultats publiés précédemment.

Le caractère ionique de la conductivité électrique des tectosilicates, les porteurs étant les ions extérieurs aux tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , est mis en évidence par un certain nombre de faits.

— L'échange des ions alcalins par passage du courant

— La comparaison du coefficient de diffusion calculé à partir de cette hypothèse et du coefficient mesuré par des méthodes directes.

— La comparaison de la conductivité mesurée en courant alternatif et entre électrodes bloquées et mesurée en courant continu entre électrodes non bloquées.

On montre que la théorie classique de la conductivité ionique permet d'interpréter la variation de conductivité de ces minéraux. On introduit un facteur d'encombrement qui permet de rendre compte de la variation du terme préexponentiel de la loi $\sigma = \sigma_0 \exp(E/kT)$ pour les différents minéraux étudiés.

Enfin on présente quelques cas particuliers (orthose ferrique et gallique, feldspaths sodipotassiques, leucite) où la conductivité électrique suit une loi de variation plus complexe.

Abstract. — This paper is a discussion of previously published data.

Certain characteristics of framework silicates indicate the ionic character of their electrical conductivity in which the carriers are the ions outside the SiO_4 and AlO_4 tetrahedra :

— Alkali ion exchange when d. c. is applied.

A comparaison de diffusion coefficients obtained by this method and by direct determination.

— Comparaison of conductivity measured by a. c. between blocking electrodes and d. c. between non-blocking electrodes.

It is shown that the classical theory of electrical conductivity makes it possible to interpret variations in the conductivity of these minerals. A local « crowding » factor is introduced to explain the variation in the preexponential term of Arrhenius law for the different minerals studied.

Lastly a few exceptions (ferric and gallic orthoclase, sodipotassic feldspars, leucite) are mentioned in which electrical conductivity follows a more complex law.

Dans un article précédent (Maury, 1968), nous avons indiqué les valeurs de la conductivité électrique de nombreux tectosilicates. Le présent article sera consacré à l'interprétation des

résultats obtenus. La numérotation des paragraphes, des figures et des tableaux fait suite à celle du précédent article.

V. — NATURE DE LA CONDUCTIBILITÉ OBSERVÉE

La conductibilité électrique est due au déplacement de charges en présence d'un champ électrique. La nature de ces charges et leur mouve-

(1) Ce travail fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès Sciences physiques soutenue devant la Faculté des sciences de Paris le 8 novembre 1967. Un exemplaire dactylographié de cette thèse est enregistré au Centre de Documentation du C. N. R. S. sous le numéro A. O. 1825.

Voir Bull. de la Soc. fr. minéral. cristallogr. 91, 3, 1968, p. 267.

ment peuvent avoir plusieurs origines. Nous pouvons avoir à faire à :

- un transport d'électrons ;
- un transport de particules matérielles chargées ;
- des vibrations de charges liées dont le mouvement s'effectue avec « frottement » ;
- un mouvement d'orientation de dipôles.

Il est indiqué d'examiner chacune de ces possibilités dans le cas des corps faiblement conducteurs comme ceux que nous avons étudiés.

V.1. CONSÉQUENCES DE LA POLARISATION EN COURANT CONTINU.

Nous avons déjà signalé que la conductivité diminuait rapidement en courant continu. Ce blocage des électrodes en courant continu exclut l'existence d'une conductibilité électronique notable.

Une conductibilité par vibration ou par mouvement de dipôles paraît également à exclure, ces mécanismes impliquent en effet une conductivité nulle en courant continu. Or nous avons vu (III.3.2.) que la conductivité est la même en courant continu et en courant alternatif si on choisit convenablement les électrodes.

La dernière possibilité, la conductibilité ionique, semble donc vraisemblable. Cette hypothèse s'accorde bien avec le schéma électrique équivalent que nous avons retenu pour représenter la cellule de mesure. Dans ce schéma équivalent R_∞ , C_o et C_g étaient une résistance et des capacités fixes (fig. 2).

G. Jaffe (1933), J. R. Mac Donald (1953), R. J. Friauf (1954) ont montré que, si un conducteur ionique est soumis à l'action d'un champ alternatif entre électrodes bloquées, ce conducteur ne se comporte pas comme une résistance pure. Les électrodes sont bloquées si les ions ne peuvent se décharger, comme c'est le cas ici pour les électrodes de platine utilisées. Dans ce cas, si on assimile la cellule à une résistance R et une capacité C en dérivation, on peut montrer que R et C varient avec la fréquence suivant les relations :

$$\Delta \left(\frac{1}{R} \right) = \frac{1}{R_\infty} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [\text{V.1.}]$$

$$\text{soit } R = R_\infty \frac{1 + \omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2} \quad [\text{V.2.}]$$

$$\text{et } C = C_o \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [\text{V.3.}]$$

où ω est la pulsation du courant, R_∞ la résistance à fréquence infinie, τ un facteur qui a la dimension d'un temps et C_o la capacité à fréquence nulle.

Ces relations sont formellement équivalentes à celles du schéma empirique donné précédemment [III.1.3.], si $R_\infty C_o = \tau$. Ce schéma s'accorde bien avec l'hypothèse d'une conductibilité ionique, mais ne permet pas d'indiquer la nature des ions qui en sont responsables.

Dans le cas des tectosilicates, nous avons à considérer trois types d'ions. Les ions O^{2-} , les ions Si^{4+} et Al^{3+} intérieurs aux tétraèdres, enfin les ions alcalins ou alcalino-terreux extérieurs aux tétraèdres.

Les mesures de diffusion des ions oxygène (H. Mérioux, 1966) montrent que ces ions sont peu mobiles et que l'on ne peut rendre compte de la conductivité à partir des coefficients de diffusion et de la relation de Nernst-Einstein (voir V.3.). Pour une adulaire, à 800° C par exemple, Mérioux (1966) a montré que le coefficient de diffusion est $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui conduit à une conductivité $\sigma = 2 \cdot 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, alors que l'on trouve une valeur expérimentale $\sigma = 2 \cdot 10^{-6}$, donc 10^3 fois plus grande.

Les ions oxygène étant peu mobiles, il est raisonnable de penser qu'il en est de même des ions silicium et aluminium, intérieurs aux tétraèdres. On sait d'ailleurs que les réactions ordre-désordre, qui mettent en jeu ces ions, sont difficiles et très lentes par voie sèche au-dessous de 1 000° C. Par contre, les réactions d'échange d'ions extérieurs aux tétraèdres sont faciles bien en-dessous de cette température (J. Wyart et G. Sabatier, 1956).

Ces faits constituent une forte présomption, sinon une preuve, que les ions extérieurs aux tétraèdres jouent le rôle principal dans le domaine de température qui nous intéresse. Nous avons donc été amené à essayer de mettre ce rôle directement en évidence.

V.2. MISE EN ÉVIDENCE DU MOUVEMENT DES IONS ALCALINS SOUS L'EFFET D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE.

2.1. Réalisation expérimentale.

Nous avons utilisé la méthode de C. Tubandt (1932) dont le principe est le suivant : on place une pastille du cristal à étudier entre deux électrodes de chlorures alcalins, comme le montre la figure 5. Les chlorures alcalins utilisés, NaCl et KCl, sont des conducteurs ioniques où seuls

les ions alcalins sont porteurs (C. Tubandt, 1932). Sous l'effet d'un champ statique les ions Na^+ par exemple peuvent se déplacer de l'électrode à l'intérieur de l'échantillon cristallin. Si le cristal est de l'orthose les ions sodium vont se substituer aux ions potassium, qui seront entraînés vers KCl. Pour mettre en évidence ce mouvement, on dose le sodium et le potassium du minéral par photométrie de flamme. La substitution de ces ions peut aussi être observée sur les diagrammes de rayons X.

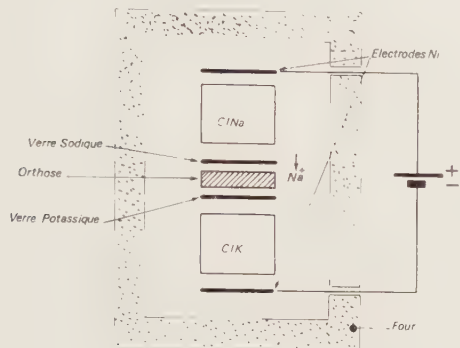


FIG. 5. — Schéma de principe du dispositif d'étude en courant continu entre électrodes non bloquées.

Nous avons opéré avec de l'adulaire et de l'albite BT. Les pastilles ont 0,2 à 0,4 mm d'épaisseur, les électrodes sont des cylindres frittés de NaCl et de KCl de 12 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur environ. Entre les électrodes de chlorures et l'échantillon, on introduit des lames de verre minces qui ne laissent passer que les ions alcalins (O. V. Mazurin, 1965) et évitent une diffusion mécanique des halogénures alcalins dans la pastille minérale.

La tension est de l'ordre de 110 volts continus, elle est appliquée par des électrodes massives de nickel, le courant qui traverse la préparation est, à 500° C, de l'ordre de 100 μA .

2.2. Résultats.

L'analyse chimique nous a conduit aux résultats suivants : une adulaire de composition $\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ est devenue, après passage du courant, $\text{K}_{0,54}\text{Na}_{0,46}\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Une albite de composition $\text{K}_{0,02}\text{Na}_{0,98}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ est devenue, après passage du courant, $\text{K}_{0,17}\text{Na}_{0,83}\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Cette transformation peut aussi être mise en évidence sur les clichés de rayons X. On obtient, à partir d'une albite pratiquement pure, une perthite.

Ces résultats montrent que les ions alcalins sont bien mobiles dans la structure puisque l'on peut les échanger par passage du courant. Il n'est pas possible cependant d'affirmer que ce sont les seuls porteurs.

Dans ce but, nous avons tenté de vérifier la loi de Faraday en évaluant la quantité de courant qui a traversé la préparation et en la comparant aux résultats de l'analyse chimique. Les résultats obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants. Cette mesure est très difficile sur des poudres et mérite une étude ultérieure plus approfondie.

Par contre par la mesure du courant qui traverse initialement l'échantillon, on peut évaluer la résistance de celui-ci, donc sa conductivité. Notons que les électrodes et les lames de verre n'introduisent aucune erreur sensible, leurs conductivités étant beaucoup plus grandes que celles du feldspath. Les résultats obtenus ont déjà été signalés précédemment (III.3.2.). On trouve un excellent accord avec les valeurs de σ obtenues par les mesures en courant alternatif. Ceci apporte une preuve supplémentaire à l'hypothèse que les ions alcalins jouent un rôle majeur dans le mécanisme de conductibilité, puisque les électrodes ne laissent passer que les ions sodium et potassium. La méthode de mesure entre électrodes impolarisables serait intéressante si elle n'était pas étroitement limitée en température. Toute mesure est impossible au-dessus de 500° C, les lames de verres et les pastilles de chlorure se déformant trop.

V.3. COMPARAISON

DES CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES ET DES COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION DES ALCALINS.

Une autre façon d'examiner si la conductivité électrique est essentiellement due aux mouvements des ions alcalins, est de comparer les coefficients de diffusion déduits des mesures électriques et les coefficients d'auto-diffusion de ces ions déterminés par une méthode de traceurs.

Conductivité et diffusion sont, dans cette hypothèse, la conséquence d'un même phénomène : l'agitation thermique des ions alcalins.

3.1. Mécanismes de migration des ions.

On propose généralement plusieurs types de mouvements de défauts pour rendre compte de ce mécanisme :

— un échange direct entre un ou plusieurs voisins. Ce type de mouvement est généralement considéré comme impossible pour des considérations énergétiques ;

— un déplacement d'une faible fraction de la totalité des alcalins de sites cristallographiques normaux en position interstitielle, avec formation de lacunes, et équilibre thermique entre les ions interstitiels, les lacunes et les ions des sites normaux. Le transfert des charges peut alors se faire suivant plusieurs processus :

— un transfert d'un site interstitiel à un autre ;

— un échange entre un cation d'un site normal et une lacune, soit un mécanisme de transfert par lacunes ;

— un échange interstitiel indirect, un ion interstitiel chassant un ion d'un site normal qui passe alors en position interstitielle.

3.2. Relation avec le coefficient de diffusion.

La première possibilité, à savoir le mécanisme par interstitiel direct, est la plus simple à traiter théoriquement. Le mouvement des ions est dans ce cas assimilé à un simple mouvement brownien auquel on peut appliquer la relation classique de Nernst-Einstein.

Soit D_i , le coefficient d'auto-diffusion de ces ions. Si on introduit la mobilité μ , la relation de Nernst-Einstein s'écrit :

$$\mu = \frac{q D_i}{k T} \quad [\text{V.4.}]$$

où T est la température absolue, k la constante de Boltzmann et q la charge de l'ion.

La conductivité est donnée par la relation :

$$\sigma = \mu n q \quad [\text{V.5.}]$$

Portons la valeur donnée par [V.4.] dans [V.5.], il vient :

$$\sigma = \frac{D_i n q^2}{k T} \quad [\text{V.6.}]$$

En fait D_i n'est pas directement accessible aux mesures, seul le coefficient d'auto-diffusion D de l'ensemble des atomes alcalins est mesurable. Comme il y a équilibre entre les ions interstitiels et les ions en position normale, si N est le nombre total d'ions alcalins contenus dans le cube, on aura :

$$D_i = \frac{N}{n} D \quad [\text{V.7.}]$$

Portant cette expression de D_i dans (V. 6.) on obtient :

$$D = \frac{\sigma k T}{N q^2} \quad [\text{V.8.}]$$

Dans cette expression, tous les termes de droite sont connus. Elle permet donc de calculer D à partir des mesures électriques.

En comparant les valeurs ainsi calculées aux valeurs expérimentales, nous pourrions vérifier la validité des hypothèses formulées.

Cette comparaison a pu être faite pour la néphéline et pour l'albite pour lesquelles on dispose de mesures du coefficient d'auto-diffusion du sodium dues à R. F. Sippel (1963). Le tableau VII permet de comparer les valeurs expérimentales de D , aux valeurs calculées à partir de nos mesures électriques, en utilisant la relation [V.8.], que nous désignerons dans la suite par D_σ pour le distinguer.

TABLEAU VII.

Comparaison des coefficients de diffusion D mesurés par Sippel (1963) et D_σ calculés à partir des mesures de conductivité.

MINÉRAL	TEMPÉ- RATURE	D_σ cm ² .s ⁻¹	D cm ² .s ⁻¹
Albite.....	850° C	1,0.10 ⁻¹⁰	8,0.10 ⁻¹¹
	940° C	4,1.10 ⁻¹⁰	2,8.10 ⁻¹⁰
Néphéline....	576° C	4,7.10 ⁻¹¹	3,8.10 ⁻¹¹
	617° C	9,0.10 ⁻¹¹	4,5.10 ⁻¹¹
	700° C	2,7.10 ⁻¹⁰	2,7.10 ⁻¹⁰
	800° C	8,0.10 ⁻¹⁰	1,4.10 ⁻⁹

On voit que cette formule donne très correctement l'ordre de grandeur de D . Dans le cas de la néphéline, elle conduit même à un accord particulièrement satisfaisant, compte tenu des erreurs importantes intervenant à la fois dans les mesures de diffusion et dans les mesures de conductivité.

Le calcul que nous venons de faire s'appuie sur l'hypothèse que les ions alcalins sont seuls porteurs. Le bon accord observé entre ces valeurs et les observations justifie cette hypothèse.

En résumé, les observations directes faites sur le transport des ions alcalins par le courant électrique, la comparaison des coefficients d'auto-

diffusion de ces ions et des conductivités, rendent tout à fait vraisemblable l'hypothèse suivant laquelle la conductivité électrique des tectosilicates est de nature ionique, dans le domaine de température exploré. Les porteurs étant les ions extérieurs au squelette aluminosilicique.

VI. — INTERPRÉTATION DE LA LOI D'ARRHENIUS

Nous avons vu que la variation de la conductivité avec la température suit une loi d'Arrhenius. Nous avons remarqué que les énergies d'activation varient peu quand on passe d'un minéral à l'autre, par contre le terme préexponentiel σ_0 varie d'une manière notable. Ce dernier terme est donc principalement responsable des variations de conductivité observées.

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'interpréter la variation de ce terme en retenant l'hypothèse formulée au chapitre précédent, c'est-à-dire que la conductibilité est ionique et que les porteurs sont les ions alcalins.

VI.1. RAPPEL DE LA THÉORIE CLASSIQUE DE LA CONDUCTIBILITÉ IONIQUE.

I.1. Équilibre thermique des ions interstitiels et des lacunes.

La formation des ions interstitiels et des lacunes peut être écrite comme une réaction chimique d'équilibre :

ions en position normale $\rightleftharpoons$ lacunes + interstitiels

Soit N le nombre d'ions alcalins par unité de volume et n le nombre d'interstitiels (et par conséquent de lacunes si on suppose que les minéraux étudiés ont une composition stœchiométrique). $N-n$ est le nombre d'ions restés en position normale.

On peut appliquer à cette réaction la loi d'action de masse qui peut s'écrire, en remarquant que $n \ll N$,

$$n = N \sqrt{K} \quad [\text{VI.1.}]$$

où K est une constante à température et pression données.

Soit ΔH l'enthalpie, ΔS l'entropie et $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ l'enthalpie libre de formation d'une paire lacune-interstitiel. Si on admet qu'il n'y a pas d'interaction entre lacunes et interstitiels

et que ces défauts sont à l'état de solution idéale dans le cristal, on peut écrire :

$$K = \exp(-\Delta G/kT) = \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp(\Delta S/k) \exp(-\Delta H/kT) \quad [\text{VI.2.}]$$

En portant cette valeur dans [VI.1.], il vient :

$$n = N \exp(\Delta S/2k) \exp(-\Delta H/2kT) \quad [\text{VI.3.}]$$

qui donne la variation de n en fonction de la température par l'intermédiaire des fonctions ΔS et ΔH .

I.2. Calcul de la conductivité σ .

Plaçons-nous dans le cas théoriquement le plus simple où la conductivité est assurée par la mobilité des ions interstitiels.

Calculons d'abord le coefficient d'auto-diffusion D_i de ces ions. D_i est donné par la formule d'Einstein :

$$D_i = a^2/6 \tau \quad [\text{VI.4.}]$$

où a est le déplacement quadratique moyen d'un ion interstitiel d'une position à une position voisine, et τ le temps de « stationnement » moyen d'un ion dans une position donnée. τ dépend de la fréquence de vibration ν des ions interstitiels et de l'énergie d'activation $\Delta H'$ de passage d'une position à l'autre, par la relation :

$$\tau = \frac{1}{\alpha \nu} \exp(\Delta H'/kT) \quad [\text{VI.5.}]$$

où α dépend du nombre de sites voisins possibles. Il est rigoureusement égal à 6 s'il y a six voisins. et proche de cette valeur dans les autres cas. On admettra dans la suite que $\alpha/6 = 1$. Alors :

$$D_i = a^2 \nu \exp(-\Delta H'/kT) \quad [\text{VI.6.}]$$

Connaissant D_i , on peut calculer la conductivité par la relation [V.8.] et en utilisant [VI.3.], on trouve :

$$\sigma = \frac{N q^2 a^2 \nu}{kT} \exp(\Delta S/2k) \exp\left(\frac{\Delta H + 2\Delta H'}{2kT}\right) \quad [\text{VI.7.}]$$

On considère généralement dans cette expression que ΔH , $\Delta H'$, ΔS , a et ν sont des constantes, au moins dans un intervalle de température limité. L'expression [VI.7.] reste valable

pour les autres mécanismes de déplacement en modifiant convenablement la fonction H' .

La comparaison entre la relation [VI.7.] et la loi d'Arrhenius expérimentale [IV.1.] est immédiate.

Cette correspondance n'est cependant pas rigoureuse puisque σ_0 qui a été considéré comme constant, dépend ici de la température. En fait le terme préexponentiel varie très peu avec ce paramètre, comparé au terme exponentiel, c'est pourquoi on peut le considérer comme constant dans un intervalle de température limité. On ne modifie donc pratiquement pas σ en prenant dans σ_0 , $T = T_m$ (où T_m est la température moyenne dans l'intervalle de température donné). La correspondance entre [VI.7.] et [IV.1.] est alors :

$$\sigma_0 \rightarrow \frac{Nq^2 a^2 \nu}{k T_m} \cdot \exp(\Delta S/2k) \quad [\text{VI.8.}]$$

$$\text{et} \quad E \rightarrow (\Delta H + 2 \Delta H'/2) \quad [\text{VI.9.}]$$

1.3. Discussion.

La relation [VI.9.] donne l'expression théorique de l'énergie d'activation expérimentale E . Cette énergie est la somme de deux termes, l'un, $\Delta H/2$, correspond à l'enthalpie de formation des ions interstitiels, l'autre $\Delta H'$ à l'énergie de transfert. Le fait que E varie peu d'une espèce à l'autre implique, ou bien que ΔH et $\Delta H'$ varient en sens inverse de façon à ce que les variations se compensent, ou bien, plus vraisemblablement, que H et H' sont eux-mêmes peu variables.

Intéressons-nous maintenant à la relation [VI.8.]. Si ΔS était nulle, on aurait :

$$\sigma_0 = \frac{Nq^2 a^2 \nu}{k T_m} \quad [\text{VI.10.}]$$

Il est facile, alors, d'avoir un ordre de grandeur de cette expression.

Pour tous les tectosilicates étudiés, N est de l'ordre de 6.10^{21} , a est de l'ordre de grandeur de la distance qui sépare en moyenne deux ions alcalins dans ces minéraux, soit environ 5 Å, ν est une fréquence de vibration atomique de l'ordre de 10^{13}s^{-1} . Enfin, on peut poser dans le cas de nos mesures $T_m = 700^\circ \text{C} = 973^\circ \text{K}$. On trouve :

$$\sigma_0 \approx 3.10^2 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad [\text{VI.11.}]$$

et une valeur quadruple pour l'anorthite, puisque la charge de l'ion porteur est double.

On voit que les valeurs expérimentales sont

10^3 à 10^6 fois plus petites. Ceci s'explique par l'intervention du terme entropique ΔS qui n'est pas nul, comme nous l'avons supposé, mais négatif, et de valeur absolue assez élevée.

Un ordre de grandeur de ΔS peut être obtenu pour chaque minéral en comparant σ_0 expérimental à la valeur donnée par [VI.11.], qui a été établie pour $\Delta S = 0$. ΔS varie de $30 \text{ cal.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour la néphéline à $50 \text{ cal.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ pour la kalsilite.

Ce sont ces variations de l'entropie de formation des ions interstitiels qui sont essentiellement responsables des variations observées dans les conductivités des minéraux étudiés. L'ordre de grandeur de ΔS est très comparable à celui déduit par divers auteurs de mesures de diffusion. Pour la diffusion de O dans une adulaire, H. Mérigoux (communication privée) indique $-22 \text{ cal.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$, pour O dans NiO, M. O'Keefe (1961) donne $-17 \text{ cal.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$, pour Ni dans NiO, le même auteur indique $-12 \text{ cal.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Dans tous ces cas ΔS est négatif, c'est-à-dire que la formation d'ions interstitiels dans un cristal s'accompagne d'une diminution d'entropie.

G. H. Vineyard et G. J. Dienes (1954) ont donné une interprétation statistique de ΔS . Assimilant le cristal à une assemblée d'oscillateurs harmoniques, selon le modèle d'Einstein, ils considèrent que la formation d'un ion interstitiel et d'une lacune s'accompagne d'une perturbation locale du cristal, augmentant ou diminuant la fréquence propre des oscillateurs voisins.

L'entropie d'un tel modèle se calcule, ΔS est négatif si la fréquence est augmentée et positif dans le cas contraire. Cette interprétation conduit à des ordres de grandeurs satisfaisants. Avec un modèle très simple, ces auteurs ont pu lier le signe de ΔS à la nature des défauts, négatif pour les interstitiels et positif pour les lacunes. Toutefois, dans des cas concrets, le calcul a priori de ΔS reste encore hors de portée.

VI.2. CONDUCTIVITÉ DES ALBITES SUBSTITUÉES PAR LE CALCIUM.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier les albités substituées par le calcium pour apporter une précision supplémentaire sur la nature des défauts. Dans ces minéraux, obtenus par échange d'ions, une partie des ions sodium est remplacée par des ions calcium. Un ion calcium remplaçant deux ions sodium.

On aurait pu s'attendre à faire apparaître de cette façon un grand nombre de lacunes, dont la présence aurait modifié la conductivité de manières différentes suivant la nature des défauts. Faisons l'hypothèse que l'introduction des ions calcium ne modifie pas notablement la constante d'équilibre définie en [VI.1.].

— Si le cristal conduit par un mouvement de lacunes, la conductivité devrait être considérablement augmentée.

— Si, au contraire, il conduit par déplacement direct ou indirect des interstitiels, la conductivité devrait être considérablement diminuée. En effet, puisqu'il y a équilibre thermique entre lacunes et interstitiels, une apparition massive de lacunes déplace l'équilibre en diminuant d'une façon importante le nombre des interstitiels.

L'expérience ne montre ni l'un ni l'autre de ces effets. On observe une décroissance lente de la conductivité d'une manière sensiblement proportionnelle à la teneur en ions calcium. Ceci s'explique si on remarque que les ions sodium vont par deux dans les structures des feldspaths. On peut alors penser qu'un ion calcium, en remplaçant deux ions sodium formant une paire, « bloque » simultanément les deux positions initialement occupées par les ions sodium. Ainsi, il n'y a pas en réalité formation de lacunes. Le seul résultat de la substitution sera le remplacement de deux porteurs potentiels par un seul, qui sera vraisemblablement peu mobile.

On se trouve donc en présence, dans le feldspath, de deux types de porteurs qui participent chacun pour leur propre compte à la conductibilité avec leur mobilité propre, μ pour les ions sodium, et μ' pour les ions calcium.

Dans cette hypothèse, la conductivité globale est alors :

$$\sigma_{\text{substituée}} = \sigma_{\text{Na}} + \sigma_{\text{Ca}} \\ = n(1 - 2p)e\mu + 2nefp\mu'$$

où p est le taux de substitution et e la charge de l'électron.

Comme la conductivité de l'albite non substituée est

$$\sigma_{\text{normale}} = ne\mu$$

le rapport $\sigma_{\text{substituée}}/\sigma_{\text{normale}} = (1 - 2p) + 2p\mu/\mu'$ est une fonction linéaire de p avec $\mu/\mu' = 0,3$. C'est bien ce que l'on observe sur la figure 6.

Ainsi, ces mesures sur les albites substituées par le calcium n'ont pas permis, comme on en avait eu l'espoir un instant, de faire un choix entre les mécanismes possibles.

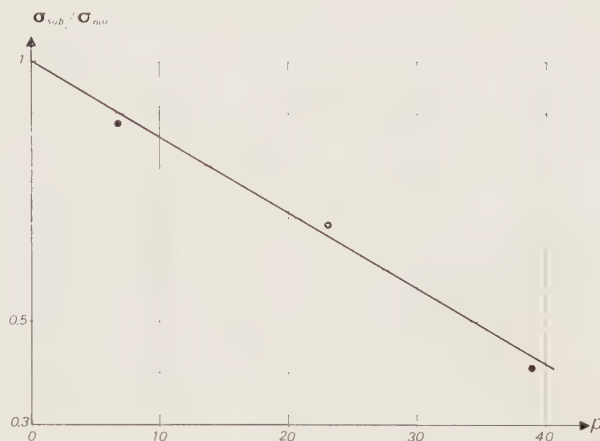


FIG. 6. — Variation du rapport des conductivités de l'albite substituée par le calcium à l'albite normale en fonction du taux de substitution.

VI.3. ÉTUDE EMPIRIQUE DE LA VARIATION DE σ_0 .

La théorie classique de la conductivité ionique est suffisante pour fournir une interprétation de nos résultats. Mais on est obligé d'avoir recours à un grand nombre de paramètres qui, dans l'état actuel des choses, ne sont pas susceptibles d'être évalués. Ainsi cette théorie est impuissante à fournir a priori une prévision des résultats expérimentaux. C'est pourquoi nous avons tenté une approche empirique capable d'expliquer les variations de conductivité entre les différentes espèces.

Les ions alcalins étant porteurs, on peut s'attendre à ce que les conductivités, à une température donnée, soient liées à la structure, et en particulier au caractère plus ou moins ouvert de la charpente alumino-silicique.

On peut penser d'abord à définir ce caractère par le rapport V/nO , du volume de la maille au nombre d'oxygènes qu'elle contient, les ions oxygène constituant, vu leur taille, la partie la plus importante du volume de la maille. Le tableau VIII montre qu'il n'existe pas entre les conductivités et ce paramètre de relation directe.

Cette définition de la compacité n'est peut-être pas suffisante pour traduire la véritable compacité du réseau vis-à-vis des ions alcalins. On peut faire une autre évaluation de la compacité en introduisant un coefficient lié directement aux ions alcalins ou alcalino-terreux, extérieurs aux tétraèdres, que nous définirons de la manière suivante. Soit δ la distance moyenne

TABLEAU VIII.

Comparaison du terme préexponentiel σ_o , du volume partiel des ions oxygène et du facteur d'encombrement $\bar{\mathcal{R}}$ défini au paragraphe VI.3., pour les minéraux étudiés.

MINÉRAL	V/nO Å ³	σ_o ohm ⁻¹ .cm ⁻¹	$\bar{\mathcal{R}}$
Néphéline.....	22,4	$3,8 \cdot 10^{-1}$	1,24 (T. Hahn et T. J. Buerger, 1955)
Albite BT.....	20,7	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1,14 (R. B. Ferguson et col., 1958)
Albite HT.....	20,8	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,17 (R. B. Ferguson et col., 1958)
Orthose.....	22,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,12 (J. B. Jones, 1961)
Anorthite.....	20,9	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1,09 (H. D. Megaw, 1962)
Kalsilite.....	25,1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,04 (T. Hahn et T. J. Buerger, 1955)

des ions extérieurs aux tétraèdres aux ions oxygène les plus voisins, et $r(M^+)$, $r(O^{2-})$, les rayons ioniques de ces ions. On pose :

$$\bar{\mathcal{R}} = \frac{\bar{\delta}}{r(M^+) + r(O^{2-})}$$

Le tableau VIII montre que σ_o est alors directement lié au facteur $\bar{\mathcal{R}}$. Aux structures ouvertes correspondent un facteur $\bar{\mathcal{R}}$ grand et une conductivité grande, aux $\bar{\mathcal{R}}$ petits, des structures fermées, et une conductivité petite. Le sens de variation est aussi valable pour σ que pour σ_o ,

ce qui est naturel, les énergies d'activation étant sensiblement les mêmes pour les minéraux étudiés.

La figure 7 montre que les points représentatifs de σ_o sont régulièrement répartis, pour les différentes espèces, le long d'une courbe continue. On observe que les feldspaths forment un bloc, les valeurs de $\bar{\mathcal{R}}$ étant voisines pour tous leurs membres, et leurs conductivités sont bien du même ordre. Par contre, pour les feldspathoïdes, on trouve des valeurs de $\bar{\mathcal{R}}$ très différentes, ce qui rend compte de la variation importante de conductivité des membres de cette famille.

VII. — EXAMEN DE QUELQUES CAS PARTICULIERS

Nous avons signalé que pour quelques minéraux, la conductivité ne pouvait pas être représentée par une seule fonction d'Arrhenius dans tout le domaine de température étudié. Le graphique qui représente la variation de $\log \sigma$, en fonction de $1/T^{\circ}K$, présente une cassure. Nous verrons que malgré une similitude apparente de comportement, il n'est pas possible de donner une interprétation unique des observations. Nous allons donc examiner séparément ces cas particuliers.

VII.1. FELDSPATHS SUBSTITUÉS PAR LE FER ET LE GALLIUM.

Le tableau III permet de comparer les conductivités des orthoses, ordinaire, ferrique et gallique. Pour faciliter cette comparaison nous



FIG. 7. — Variation du terme préexponentiel σ_o en fonction du facteur d'encombrement $\bar{\mathcal{R}}$ défini au paragraphe VI.3. Ordonnées en échelle logarithmique.

avons porté les conductivités de ces substances sur une même figure (fig. 8). On voit apparaître deux domaines distincts. A haute température, les droites représentatives sont parallèles et les conductivités suivent une loi d'Arrhenius $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E/kT)$. Quant la température décroît, on observe une cassure à une température qui dépend de l'espèce. La cassure est très faible pour l'orthose ordinaire et peu significative. Par contre, pour les orthoses gallique et ferrique, les cassures sont nettes.

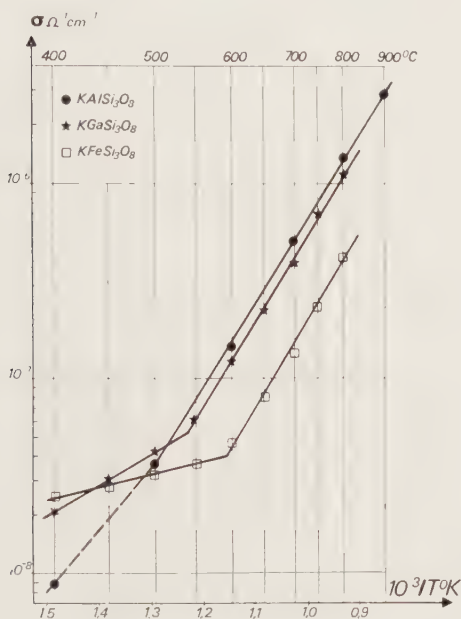


FIG. 8. — Conductivité électrique des orthoses ordinaire (KAlSi_3O_8), ferrique (KFeSi_3O_8) et gallique (KGaSi_3O_8), en fonction de la température.

A haute température, les courbes sont parallèles et très voisines. Le calcul de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel σ_0 conduit aux valeurs suivantes : pour l'orthose gallique $E = 0,87$ eV et $\sigma_0 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et pour l'orthose ferrique $E = 0,87$ eV et $\sigma_0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Si les ions intérieurs aux tétraèdres jouaient un rôle important dans le mécanisme de conductivité, on aurait pu s'attendre à ce que la conductivité soit profondément modifiée par ces substitutions. Ces résultats montrent qu'il n'en est rien.

Pour expliquer le comportement à basse température, nous avons été amenés, avec P. Vermeulin (1967), à formuler plusieurs hypothèses,

mais dans l'état actuel des choses, nous ne pouvons attribuer avec certitude à aucune de ces hypothèses la responsabilité des effets observés.

VII.2. FELDSPATHS SODI-POTASSIQUES.

Ce sont des composés de synthèse de formule $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{O}_8$. On observe sur les courbes de conductivité (fig. 9) une cassure qui se produit à une température variant avec la composition chimique.

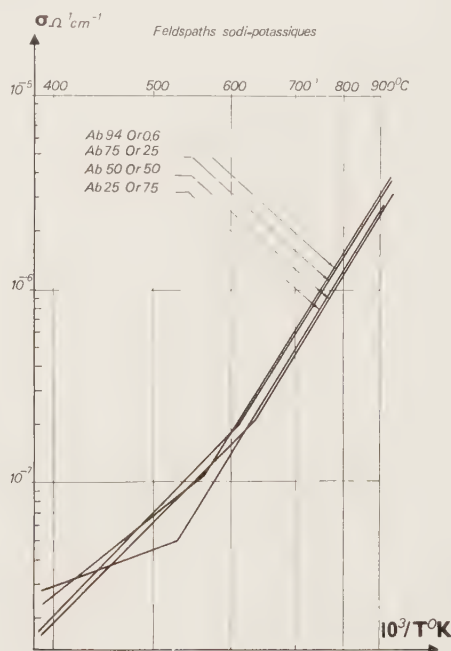


FIG. 9.

Conductivité électrique des feldspaths sodipotassiques en fonction de la température.

N. L. Bowen et O. F. Tuttle (1950) ont montré que l'albite et l'orthose formaient suivant la composition et la température, soit un système à deux phases, soit une solution solide. Ils ont donné, en fonction de la température, la composition des deux phases jusqu'à la température d'homogénéisation. Ceci se traduit par la courbe de la figure 10.

Portons sur la même figure 10 la température correspondant à la cassure des courbes de conductivité. On est frappé de sa ressemblance avec celle de Bowen et Tuttle. Il n'est pas exclu que la correspondance entre ces deux courbes soit

purement fortuite. Si elle ne l'est pas, cela semble indiquer que les mesures de conductivité mettent en évidence le système à une phase et le système à deux phases.

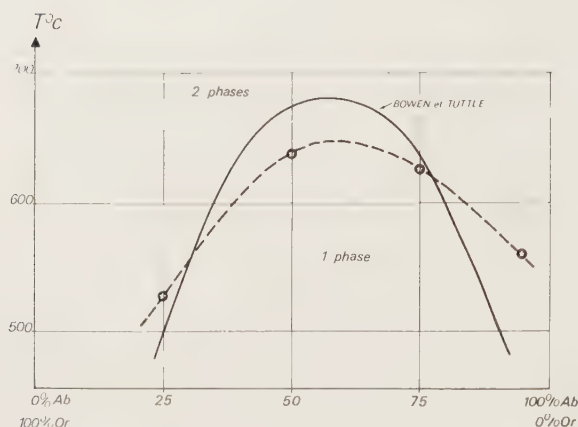


FIG. 10. — Domaines d'existence des systèmes à une phase et à deux phases pour les feldspaths sodipotassiques.

Nous avons voulu nous assurer que cette transformation avait bien eu lieu, mais l'étude aux rayons X des échantillons a montré qu'ils étaient toujours constitués d'une phase unique. On peut supposer que la séparation des deux phases se produise, comme le suggère A. S. Marfunin (1962), à l'échelle de quelques mailles et ne soit pas décelable aux rayons X. Nous ne possédons cependant aucun élément pour défendre cette interprétation.

VII.3. LEUCITE.

Les résultats indiqués sur le tableau III ont été obtenus avec une leucite de synthèse et une leucite naturelle. Nous avons aussi étudié une

leucite substituée par du rubidium de formule $\text{RbAlSi}_2\text{O}_6$, obtenue par synthèse hydrothermale.

La courbe donnant les variations de σ en fonction de $1/T^\circ \text{K}$ (fig. 11), présente pour les

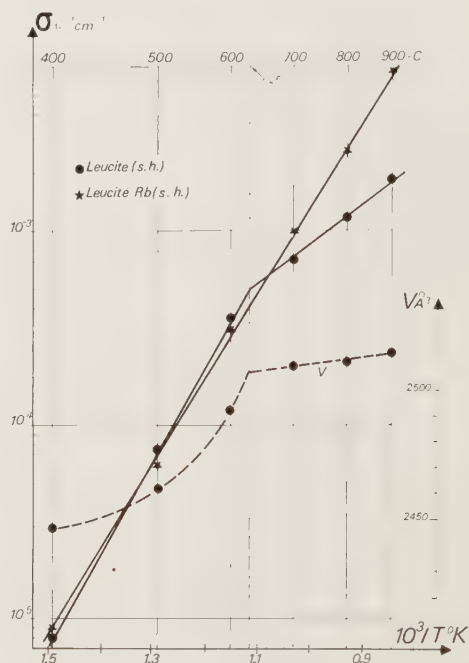


FIG. 11. — Conductivité électrique des leucites potassique et rubidique, en fonction de la température. Variation du volume de la maille de la leucite potassique en fonction de la température (courbe en trait interrompu).

deux échantillons de leucite potassique une cassure très nette. De part et d'autre de cette cassure la conductivité suit une loi d'Arrhenius dont les valeurs de E et de σ_0 sont données par le tableau IX.

TABLEAU IX.

Énergies d'activation et terme préexponentiel σ_0 de la loi de conductivité des leucites étudiées.

	$t^0 < 625^\circ \text{C}$		$t^0 > 625^\circ \text{C}$	
	E (eV)	σ_0 ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$	E (eV)	σ_0 ohm $^{-1}$.cm $^{-1}$
Leucite nat.....	0,91	64	0,37	0,063
Leucite s. h.....	0,84	25	0,48	0,210
Moyenne.....	0,87	49	0,42	0,14
Leucite Rb.....	0,89	44	0,89	44

Il est exclu de penser que cette cassure soit due à des impuretés, le tableau IX montre en effet que l'énergie d'activation est plus grande à basse température qu'à haute température, ce qui est contraire à ce que l'on devrait observer dans un pareil cas. D'autre part, quelle que soit l'origine de l'échantillon, naturel ou de synthèse, la cassure se produit toujours au voisinage de 625° C, température de transition des phases quadratiques et cubiques (J. Wyart, 1938). Par comparaison, on remarque que la leucite rubidique, dont le point de transition est voisin de 1060° C (V. E. Plushchev, 1959), ne présente aucune cassure (fig. 11).

Ceci donne à penser que cette transition est la cause du phénomène.

Cette transformation est marquée par une discontinuité de la dilatation thermique. Pour nous assurer que l'anomalie de conductibilité est bien due à cette transformation, nous avons mesuré les paramètres de l'un des échantillons étudiés, la leucite naturelle, en fonction de la température. Cette variation de volume de la maille a été reportée sur la figure 11.

Nos observations sont en bon accord avec les observations de J. Wyart (1938) obtenues par une méthode de rayons X, et les observations de P. Chevenard et A. Portevin (1943) obtenues par dilatométrie différentielle.

Le parallélisme entre les courbes de conductivité et la courbe de variation du volume de la maille est frappant. Cette observation fait penser à l'interprétation donnée par J. Frenkel (1946) des phénomènes de cassure dans les courbes de conductivité. Il remarque que l'énergie d'activation, que l'on suppose généralement indépendante de la température peut en dépendre si le cristal possède une dilatation thermique importante. Appliquons cette idée au cas de la leucite. Si T_0 est la température de transformation, l'énergie d'activation prend, selon Frenkel, les valeurs :

$$\begin{aligned} E &= E_0 - k\nu(T - T_0) \text{ pour } T < T_0 \\ \text{et } E &= E_0 \text{ pour } T > T_0 \end{aligned}$$

Les conductivités sont alors :

$$\sigma = \sigma_0 \exp. \nu \cdot \exp. - \left(\frac{E_0 + k\nu T_0}{kT} \right) \text{ pour } T < T_0$$

$$\text{et } \sigma = \sigma_0 \exp. - (E_0/kT) \text{ pour } T > T_0$$

où ν est un coefficient sans dimension. On voit qu'à basse température l'énergie d'activation est augmentée d'un facteur $k\nu T_0$. Dans le cas

de la leucite les valeurs expérimentales conduisent à $\nu = 5,8$.

Frenkel, en faisant l'hypothèse tout à fait arbitraire que E s'annulerait si la distance interatomique doublait, parvient à lier ce coefficient ν au coefficient de dilatation thermique. Cette hypothèse conduit à la relation :

$$k\nu = \alpha E/3 \quad [\text{VII.1.}]$$

où α est le coefficient de dilatation thermique. Cette relation permet de calculer un coefficient de dilatation thermique $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3}$, alors que nos mesures conduisent à un coefficient $\alpha = 1,10^{-4}$ entre 400 et 600° C.

L'interprétation de Frenkel traduit l'orientation générale des observations, mais la relation [VII.1.] est trop grossière pour définir autre chose qu'un sens de variation.

VIII. — CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une méthode de mesure de la conductivité électrique de matériaux peu conducteurs qui utilise des poudres. De par son principe, cette méthode ne peut pas mettre en évidence de phénomènes d'anisotropie de conductivité. Par comparaison avec d'autres méthodes, nous pensons avoir montré qu'elle permet d'obtenir une valeur moyenne de la conductivité qui n'est pas entachée d'erreurs systématiques importantes.

Cette méthode a été appliquée à la mesure de la conductivité électrique des feldspaths et de quelques membres de la famille des feldspatoïdes, entre 400° C et 900° C. Nous avons établi que généralement cette conductivité suit une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation des corps étudiés sont remarquablement voisines l'une de l'autre, par contre le terme pré-exponentiel varie beaucoup de l'un à l'autre et est responsable des importantes variations de conductivité observées.

Nous avons établi que les conductibilités étudiées présentent un caractère intrinsèque et qu'elles sont, selon toute vraisemblance, dues au mouvement des ions alcalins ou alcalino-terreux. Cette hypothèse s'appuie sur un certain nombre d'observations :

— la concordance entre les mesures en courant alternatif entre électrodes métalliques et les mesures en courant continu entre électrodes non bloquées.

— l'observation d'échange d'ions sous l'effet du courant électrique.

— enfin de l'accord entre les coefficients de diffusion mesurés par d'autres auteurs et ceux calculés à partir des mesures de conductivité.

Nous avons appliqué la théorie classique de la conductibilité ionique. Cette théorie introduit l'entropie de formation des ions interstitiels qui rend compte des variations de conductivité observées.

Une relation empirique a été établie entre le terme préexponentiel de la loi d'Arrhenius et un facteur lié à la distance moyenne des ions alcalins aux oxygènes les plus voisins et à la taille de ces ions.

Nous avons enfin tenté d'expliquer la cassure apparaissant dans les diagrammes $\log \sigma$ ($1/T$) de quelques minéraux dont la conductivité ne peut être représentée par une seule fonction d'Arrhenius. C'est le cas des orthoses galliche

et ferrique, des feldspaths sodi-potassiques et de la leucite. Dans le cas de la leucite, cette cassure est liée à la transformation polymorphe que subit ce minéral vers 625° C.

Cet exemple montre que les mesures de conductivité peuvent mettre en évidence des transformations polymorphes dans les silicates. Les albites BT et HT dont les conductivités sont différentes montrent que la conductibilité peut être sensible, non seulement à des transformations polymorphes, mais aussi à des transformations ordre-désordre.

Cette sensibilité montre que cette méthode doit pouvoir rendre des services pour suivre des réactions en phase solide dans des cas où on n'en possède pas d'autres. C'est par exemple ce qui se passe dans toutes les transformations sous hautes pressions dont l'intérêt géochimique et géophysique est considérable.

BIBLIOGRAPHIE

- BOWEN, N. L. et TUTTLE, O. F. (1950). — *J. Geol. U. S. A.*, 58, 489.
- CHEVENARD, P. et PORTEVIN, A. (1943). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 66, 131.
- FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. et TAYLOR, W. H. (1958). — *Acta crystallogr., Danem.*, 11, 331.
- FRENKEL, J. (1946). — *Kinetic theory of liquids*, Oxford Univ. Press.
- FRIAUF, R. J. (1954). — *J. chem. Phys. U. S. A.*, 22, 1329.
- HAHN, T. et BUERGER, M. J. (1955). — *Zeit. Miner. Dtsch.*, 106, 308.
- JAFFE, G. (1933). — *Ann. Phys. Dtsch.*, 16, 217.
- JAFFE, G. (1933). — *Ann. Phys. Dtsch.*, 16, 249.
- JONES, J. B. et TAYLOR, W. H. (1961). — *Acta crystallogr., Danem.*, 14, 167.
- MAC DONALD, J. R. (1953). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 92, 4.
- MARFUNIN, A. S. (1962). — *The feldspars*, London, Oldbourne Press.
- MAURY, R. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 267.
- MAZURIN, D. V. (1965). — *Structure of glass*, V. 4, New York, Consultants Bureau.
- MEGAW, H. D., KEMSPSTER, C. J. E. et RADOSLOVICH, E. W. (1962). — *Acta crystallogr., Danem.*, 15, 1005.
- MÉRIGOUX, H. (1966). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 263, 1017.
- O'KEEFFE, M. et MOORE, W. J. (1961). — *J. phys. Chem. U. S. A.*, 65, 1438.
- PLYUSCHEV, V. E. (1959). — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 124, 642.
- SIPPEL, R. F. (1963). — *Geochim. Cosmochim. Acta G. B.*, 27, 107.
- TUBAND, T. C. (1932). — *Handbuch der Experimentamphysik*, V. 12, 383.
- VERMEULIN, P. et MAURY, R. (1967). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 264, 2700.
- VINEYARD, G. H. et DIENES, G. J. (1954). — *Phys. Rev. U. S. A.*, 93, 205.
- WYART, J. (1938). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 61, 228.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Symétries et lois de conservation en physique

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 novembre 1967.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.

